

特開平8-225980

(43) 公開日 平成8年(1996)9月3日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 5 C 3/28			C 2 5 C 3/28	
C 2 2 B 34/12	1 0 3		C 2 2 B 34/12	1 0 3
C 2 5 C 7/00	3 0 2		C 2 5 C 7/00	3 0 2

審査請求 有 請求項の数 3 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平7-335716  
 (62) 分割の表示 特願平1-33848の分割  
 (22) 出願日 平成1年(1989)2月15日

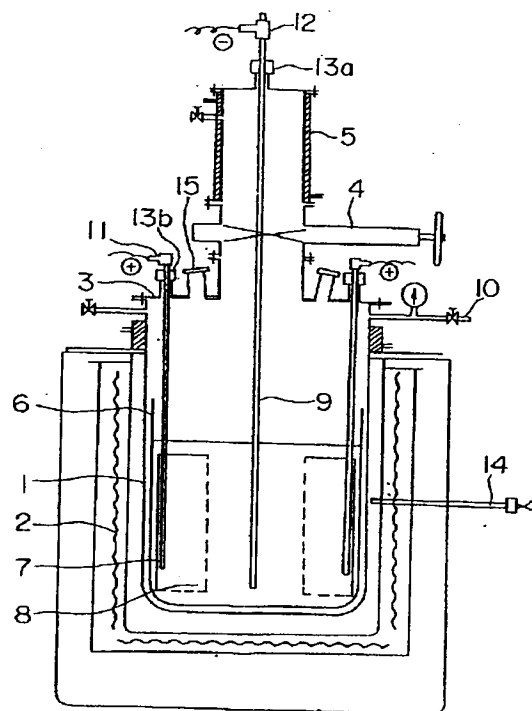
(71) 出願人 000231109  
 株式会社ジャパンエナジー  
 東京都港区虎ノ門二丁目10番1号  
 (72) 発明者 西村 栄二  
 埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号株式会  
 社ジャパンエナジー内  
 (72) 発明者 黒木 正美  
 埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号株式会  
 社ジャパンエナジー内  
 (72) 発明者 菊竹 直幸  
 埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号株式会  
 社ジャパンエナジー内  
 (74) 代理人 弁理士 倉内 基弘 (外1名)

(54) 【発明の名称】 高純度チタンを製造する方法及び装置

## (57) 【要約】

【課題】 半導体分野でのスパッタリング用途に使用できる高純度のチタンを製造することができ、しかも工業的に採算のとれるチタン精製技術の確立。

【解決手段】 熔融塩電解法により、アルカリ金属含有率が0.1 ppm以下、放射性元素含有率が1 ppb以下、重金属含有率が0.5 ppm以下、更に酸素含有率が100 ppm以下の高純度チタンを製造する方法及び装置。チタンスポンジをブリケット状に圧縮したチタン原料を使用し、熔融塩が接触する部材を3 N以上の高純度ニッケルから構成した熔融塩電解装置により、チタンスポンジをバスケット8に収納してアノード11とカソード12の間で電解操作する。ルツボ6、チタンスポンジバスケット8、アノードパイプ7、カソード棒9等の熔融塩に直接接触する部材をニッケルで構成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 溶融塩電解法により、アルカリ金属含有率が 0.1 ppm 以下、放射性元素含有率が 1 ppb 以下そして重金属含有率が 0.5 ppm 以下であり、更に酸素含有率が 100 ppm 以下である高純度チタンを製造する方法において、チタンスポンジをブリケット状に圧縮したチタン原料を使用しそして少なくとも溶融塩が接触する部材乃至部品を 3N (99.9%) 以上の純度の高純度ニッケルから構成した溶融塩電解装置により電解操作することを特徴とする高純度チタン製造方法。

【請求項 2】 溶融塩電解法により、アルカリ金属含有率が 0.1 ppm 以下、放射性元素含有率が 1 ppb 以下そして重金属含有率が 0.5 ppm 以下であり、更に酸素含有率が 100 ppm 以下である高純度チタンを製造する装置において、少なくとも溶融塩が接触する部材乃至部品を 3N (99.9%) 以上の純度の高純度ニッケルから構成したことを特徴とする高純度チタン製造装置。

【請求項 3】 カソード乃至アノードと関連するパイプ或いは棒の摺動シール部位において、ポリテトラフルオロエチレン製スリーブを挿入して電気絶縁し、該スリーブを上下に分割しそしてその間にパッキングを介在せしめる請求項 2 の装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高純度チタンの製造方法及び装置に関するものであり、特に半導体デバイス製造用の高純度チタンターゲットを製造するに適する高純度チタン材の製造を可能とする高純度チタンの製造方法及び装置に関するものである。本発明を基礎として作製されたチタンターゲットは VLSI の障壁層及びアルミニウムに替わる配線材としての活用が有望視される。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、半導体デバイスにおける層間の膜バリヤ材としてはシリコン酸化膜が主に用いられてきたが、LSI の高集積化に伴い、モリブデン、タングステン等の高融点金属の一つとして特にチタンの活用に関心が高まっている。また、従来から用いられてきたアルミニウムに替えてチタンを配線材として用いる試みも進んでいる。こうしたチタン層間膜バリヤや配線は代表的に、チタン製ターゲットをアルゴン中でスパッタすることにより形成される。チタンターゲットは、市販のチタン原料を成型、焼結及び溶解した後、機械加工を行なうことにより製造されている。

【0003】 半導体デバイス素子の性能の信頼性を向上するために、(1) Na、K、Li 等のアルカリ金属、(2) U、Th 等の放射性元素、(3) Fe、Cr 等の重金属、(4) 酸素のような不純物の低減化が必要である。Na、K 等のアルカリ金属は、ゲート絶縁膜中を容易に移動し、MOS-LSI 界面特性の劣化の原因となる。U

等の放射性元素は該元素より放出する  $\alpha$  線によって素子のソフトエラーの原因となる。Fe 等の重金属もまた界面接合部のトラブルの原因となる。酸素は特性劣化を招く。

【0004】 ちなみに、最近の 1MDRAM 及び 4MDRAM で要求されるチタンターゲットの純度は 5N (99.999%、但しガス成分を除く) となっている。即ち、Na、K 等のアルカリ金属含有率はそれぞれ 0.1 ppm 以下、U、Th 等の放射性元素含有率はそれぞれ 1 ppb 以下、そして Fe、Cr 等の重金属含有率はそれぞれ 0.5 ppm 以下とされ、更には酸素含有率は 150 ppm 以下、好ましくは 100 ppm 以下であることが要求されている。現在工業的に製造されている純チタンは上記の重金属元素、ガス成分の他、アルカリ金属元素も多く含有しており、このままの純度では半導体分野に用いることは出来ない。

【0005】 純チタンを更に高純度化する方法として、特開昭 62-294177 及び 294179 号に記載されるようなチタンヨウ化物熱分解法がある。しかし、この方法は精製純度に限界があり、その実施例によると例えば Fe が 50 ppm と要求水準よりはるかに高く、半導体用途に適さない。更に、チタンヨウ化物熱分解法は元来実験規模向きの方法であり、工業規模での生産には適さない。その理由はチタン析出速度があまりに小さいためであり、例えば  $TiO_2$  225g/h $\cdot$ cm<sup>2</sup> であり、チタン板の直径を 10cm としても 10 時間で 176g、単位時間当り析出量は 17.6 に過ぎない。また、高温 (1100~1500℃) の熱分解を維持するために誘導加熱を用いるが、単位電力当りのチタン析出量は 0.59g/kwh と非常に少ない。このように、チタンヨウ化物熱分解法は、精製純度に限界があり、生産性が劣りしかも極めて高価となる。

【0006】 別の方法として溶融塩電解法が知られている。溶融塩電解法はこれまでチタンの電解採取を目的に研究されてきたが、チタンスポンジの精製も検討されている。例えば、文献「Bureau of Mines」(1957 年) 1~43 頁 Report of Investigation には、「LiCl-KCl の混合塩を鉄製のルツボに入れて溶融し、この中でまず Ti 条に  $TiCl_4$  を吹き込んで  $TiCl_2$  を生成する。次に、Ti スポンジを入れた鉄製バスケットと Ti カソードに入れ替えて、Ti スポンジをアノードとしそして  $TiCl_2$  をキャリアーとして電解を行ない、Ti カソードに純チタンを析出させる。」方法が記載されている。析出チタンの Fe 含有量は 200 ppm という非常に高い水準にある。更に、軟鋼容器 (cell) を使用して別の装置で同様の電解精製を行なった結果も析出チタンの Fe 含有量は 110 ppm であった。いずれも、鉄含有率が極めて高く、こうした方法及び装置では本発明目的の Fe < 1ppm 精製は到底不可能であった。

【0007】 鉄製ルツボ或いは容器に代えて、 $TiCl_4$  及

び $TiCl_2$ を含む熔融塩に耐える構造材料として、ステンレス鋼、黒鉛等が検討されてきたが、いずれも高温の(500~850℃)の熔融塩に微量侵食されて溶出し、析出するチタンを汚染した。更には、チタンスポンジは高密度が低いために、装入量が少量となり、生産性を阻害する。精製物の酸素含有量も多かった。

#### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】以上の現状に鑑み、本発明は、半導体分野でのスパッタリング用途にでも使用しうるに充分高純度の、すなわちアルカリ金属含有率が0.1ppm以下、放射性元素含有率が1ppb以下そして重金属含有率が0.5ppm以下であり、更に酸素含有率が100ppm以下である高純度チタンを製造することができ、しかも工業的に採算のとれるチタン精製技術を確立することである。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、基本的に熔融塩電解法がこうした目的に最適と考え、熔融塩電解法で使用可能な各種材料の検討の結果、全く意外にも、ニッケルが熔融塩電解設備の各種部品及び部材を構成する構造材料として適していることを見出すに至った。ニッケルは、強度が弱い材料としてその使用を検討されたことはなく、しかも当初貴な金属であるため移行量は少ないが、それでも少量の移行は避けられないとして考えられていたのであるが、意外にも、チタンを汚染しないことがここに初めて判明したものである。チタンスポンジをブリケット状に圧縮したチタン原料を使用することにより酸素汚染も防止できることが判明した。

【0010】斯くして、本発明は、(1)熔融塩電解法により、アルカリ金属含有率が0.1ppm以下、放射性元素含有率が1ppb以下そして重金属含有率が0.5ppm以下であり、更に酸素含有率が100ppm以下である高純度チタンを製造する方法において、チタンスポンジをブリケット状に圧縮したチタン原料を使用しそして少なくとも熔融塩が接触する部材乃至部品を3N(99.9%)以上の純度の高純度ニッケルから構成した熔融塩電解装置により電解操作することを特徴とする高純度チタン製造方法、並びに(2)熔融塩電解法により、アルカリ金属含有率が0.1ppm以下、放射性元素含有率が1ppb以下そして重金属含有率が0.5ppm以下であり、更に酸素含有率が100ppm以下である高純度チタンを製造する装置において、少なくとも熔融塩が接触する部材乃至部品を3N(99.9%)以上の純度の高純度ニッケルから構成したことを特徴とする高純度チタン製造装置及び(3)カソード乃至アノードに関連するパイプ或いは棒の摺動シール部位において、ポリテトラフルオロエチレン製スリーブを挿入して電気絶縁し、該スリーブを上下に分割しそしてその間にパッキングを介在せしめる上記の装置を提供するものである。

【0011】本明細書において、アルカリ金属とは、周

期表第ⅠA族に属する金属を指し、Na、K及びLiをもって代表とする。放射性元素とは、U、Th等の放射能を有する元素を指す。重金属とは、比較的原子量の重いFe、Cr、Ni、Mn等を包括する。

【0012】ところで、特公昭59-14556号は、隔膜を使用する熔融塩電解採取によるチタンの製造に際しての隔膜の多孔性の一定化に關しての改善を主目的として、隔膜を使用する熔融塩電解採取により3N(99.9%)程度の純度を有するチタンの製造を記載する。その構成材質と関連して、熔融ハロゲン化物塩浴と四塩化チタンとを収納する容器については、種々多数材質が適しているが一般に金属、例えば鋼又はニッケルで出来ていると記載し、陽極については、適当な陽極材料は炭素又はグラファイトであると記載し、陰極については、例えば普通の炭素鋼又はチタンの様な金属又は炭素のごとき材質であり、隔膜は、ニッケル又はコバルトを付着(メッキ)した金網製とするのが好ましいとする。ニッケルが容器や隔膜において随意的に使用可能であることを記載はするが、少なくとも熔融塩に直接接触する部品或いは部材をニッケルで構成することの必要性まで記載するものではない。例えば「鋼又はニッケル」と鋼とニッケルとを構成材料として均等視している。これは、本発明が目的とする5N乃至6Nの高純度チタンを製造する意図がなく、単に隔膜を用いた熔融塩電解採取によって3N程度のチタンを安定して製造することを目的とし、高純度化を目的としたものでないからに他ならない。

【0013】本発明の製造に係る装置において熔融塩が接触する部材乃至部品を高純度ニッケルで構成する理由は、当初の予想とは反対に、ニッケルがチタンを汚染しないことが初めて判明したことによるのに対して、上記文献において例えば隔膜にニッケル(またはコバルト及びこれらの合金)を使用する理由は、容器内の腐蝕性環境に耐え又隔膜として働く規定温度において充分な強度を保つことであり、チタン汚染防止ではない。チタンスポンジをブリケット状に圧縮したチタン原料を使用することを記載しない。

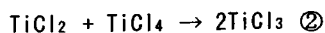
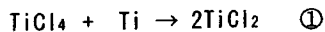
【0014】いずれにせよ、この文献で製造されるチタンは純度99.9%の3N程度のものであり、本発明のような5N乃至6Nという高純度のものを製造することはできない。

#### 【0015】

【発明の実施の形態】本発明で用いるニッケルは3N(99.9%)以上の純度のものである。上に述べたように、ニッケルは重金属であり、ニッケル自体によるチタン汚染が憂慮され、また特に高純度の材料は構造材としての使用は疑問視されそして熔融塩に少量は溶出するものと信ぜられていた。そうした予想とは反対に、ニッケルは熔融塩電解装置の構成材料として非常に好適なことが判明した。このニッケルで、熔融塩電解装置におい

て用いるルツボ、チタンスポンジバスケット、アノード、カソード、槽内壁面その他温度計保護管等少なくとも熔融塩に直接接触する部品或いは部材を構成する。熔融塩蒸気が壁面に液滴として付着し、それが浴内に落下することにより不純物汚染源となることもあるので、熔融塩蒸気に曝露される装置内面もニッケルにて構成することが好ましい。ここで「構成する」とは、部品或いは部材をニッケル自体で作製することのみならず、その表面を内張する或いはめっきその他の手段で被覆することをも包括するものである。

【0016】チタン熔融塩電解精製操作は、安定で、融点が低くそして導電率の大きな塩化物、一般にNaClを熔融塩として使用し、スポンジチタンを収納するバスケットをアノード側に接続しそしてカソード側の陰極にチタンを電析させることにより行なわれる。電解精製を行なうに際して、電解浴のTi平均原子価が2.1~2.3であれば良好な電解を行なうことが出来、純度の高い六角板を含む結晶粒の大きな樹枝状電析チタンが得られる。このため、チタンスポンジ底部にTiCl<sub>4</sub>を導入して、浴中に次の反応、



を進行せしめ、NaCl浴中にTiCl<sub>2</sub>及びTiCl<sub>3</sub>を生成せしめる。①が主反応である。これにより通常浴中のTiCl<sub>2</sub>は5~6重量%そしてTiCl<sub>3</sub>は1.3~1.8重量%、平均でTiCl<sub>2.1-2.3</sub>とされる。この平均原子価2.1~2.3は電解精製を行なう上で重要な条件である。

【0017】図1には、熔融塩電解装置の一例が示してある。電解槽容器1は電気炉2内にセットされ、その上端には容器蓋3がゴム製Oーリング等のシールを介して装着される。容器蓋3にはゲートバルブ4を介して上チャンバー5が設置されている。ニッケル製或いはニッケルライニングルツボ6が容器1内部に装入される。2本のニッケル製アノードパイプ7で支持した、チタンスポンジ収納のためのニッケル製バスケット8が容器1内に吊下される。ニッケル製カソード棒9が容器中央に懸吊支持される。容器内雰囲気気を排気するため或いは不活性ガスを導入する為のパイプ10が容器蓋の直下に形成されている。アノードパイプ7の上端にはアノード11が形成され、他方カソード棒9の上端にはカソード12が形成される。13aはカソード棒絶縁シールを表わし、13bはアノードパイプ絶縁シールを表わす。容器温度は適宜の保護管に挿入した温度計14で検出される。容器蓋には、チタンスポンジの装入補加用のポート15が設けられている。以上が熔融塩電解装置の概要である。本発明においては、ルツボ6、チタンスポンジバスケット8、アノードパイプ7、カソード棒9、温度計保護管等の熔融塩に直接接触する部品或いは部材をニッケルで構成する。容器1と蓋3自体はステンレス鋼製とされるが、熔融塩蒸気が壁面に液滴として付着しやすい容器上

方内面、容器蓋内面も好ましくはニッケルライニングを施される。

【0018】図1の装置に基づいて熔融塩電解操作例を説明する。まず、ニッケル製ルツボ6に粉状無水精製塩化ナトリウム(NaCl)を所定量装入しそして電解槽容器1に挿入し、容器蓋3を密閉状態で取付け、これを電気炉2にセットする。

【0019】粉状NaClの水分によるチタンスポンジの酸化を避けるために、前操作として、NaClは一旦熔融凝固せしめられる。パイプ10から真空ポンプで内部を排気しながら電気炉2で約750℃まで加熱する。この加熱によりNaCl中の水分は完全に除去される。次に、Arのような不活性ガスを大気圧以上に封入し、温度をNaClの融点(801℃)以上に上げ、NaClを熔融する。そして後、大気圧以下に圧力が下がらないようにしつつ冷却して、NaClを凝固せしめる。

【0020】容器蓋3を開放して、チタンスポンジを入れたバスケット8を支持するアノードパイプ7を蓋3に取付け、バスケットがNaClが凝固した上の空間に置かれるよう蓋3を再セットする。

【0021】次に、再び排気しながらNaClを再熔融し、不活性ガスを封入し、チタンスポンジの入ったニッケルバスケットを降下してNaCl浴内に沈める。

【0022】次の操作として、ニッケルパイプを通してチタンスポンジ底部にTiCl<sub>4</sub>(液体)をマイクロポンプによって所定の流量で導入して先に示した反応式①及び②を進行せしめる。①の主反応でNaCl浴中にTiCl<sub>2</sub>が生成し、同時に②の反応も一部に起こってTiCl<sub>3</sub>が生成する。充分高温に保持してTiCl<sub>2</sub>の拡散を計ることが必要である。TiCl<sub>4</sub>注入量は通常浴中のTiCl<sub>2</sub>が5~6重量%そしてTiCl<sub>3</sub>が1.3~1.8重量%、平均でTiCl<sub>2.1-2.3</sub>となるよう設定される。前述したように、この平均原子価2.1~2.3は電解精製を行なう上で重要な条件である。

【0023】その後、カソード棒9が上チャンバーの上部から降ろされ、その下端がルツボの底面の少し上となるように設定して固定する。同じく、バスケットも同様の位置にパイプの調整を通して位置調整する。

【0024】こうして、アノード11を陽極そしてカソード12を陰極として電解が行なわれる。カソード電流密度は0.8~1.2A/cm<sup>2</sup>そして電解槽電圧は一般に1.0~1.4V範囲とされる。但しこれら値は条件によってかなり変化され得る。

【0025】電解により、アノードでは原料のTiと、Tiより電極電圧が卑であるNa、K、U、Th、Mn等の不純物が溶出する。逆に、Tiより電極電圧が貴であるFe、Cr、Ni、Cu等は溶出しないでスポンジ内に残留するかまたはスライムで沈降する。一方で、カソードでは、Tiとそれより貴な金属だけが析出する。本発明では、浴中に溶け出す不純物が実質皆無なので、チタン電析に当たってこ

うした不純物が一緒に析出することはない。

【0026】ある期間電解を継続すると、槽電圧は0.6～0.8Vに降下し、そうすると第1回電解操作を完了する。

【0027】電解浴温度を保持したままカソード棒に電析したチタンを上チャンバー内に引き上げて、ゲートバルブ4を閉じる。電析チタンを酸化防止のため上チャンバーの水冷ジャケットにて急速に冷やし後ゲートバルブ上のフランジを外して取り出す。別のカソード棒を替わ

りにセットし、先と同じ条件で第2回電解操作を実施する。

【0028】原料チタンスポンジの量に応じて、電解操作を繰返す。原料チタンスポンジの量が減少すると、バスケットを浴の上に引き上げ、ポート15よりチタンスポンジを装入して補加する。この際は、電解槽内に不活性ガスを流して空気の侵入を防止する。

【0029】こうしてチタンスポンジの補加と、カソード棒の取り替えを繰返ししながら電解操作が実施される。チタンスポンジの補加毎に、電解浴の $TiCl_2$ と $TiCl_3$ 濃度を分析して、平均原子価が2.1～2.3であり、 $TiCl_2$ が5.5～6%であることを確認するが、空

気の侵入がなければ上記の操作においては殆ど変化なく、チタンスポンジの補加もそのまま電解を継続し得る。

【0030】電解を連続して安定に行ないしかも酸素含有量の少ない高品質の高純度チタンを得るには、上述の通り侵入空気による酸化作用を極力回避することが必要である。侵入空気は原料チタンスポンジに同伴するものと、装置周囲雰囲気からの漏入酸素が考慮し得る。

【0031】チタンスポンジは嵩密度が0.7～1kg/lと小さいために電解槽への装入量が少量となり、装置の生産性を阻害し、チタンスポンジの補加回数を多くし、それだけ空気漏入の危険性を増大する。更に、チタンスポンジの嵩密度が低いことはそれだけ空間率が大きいいため電解浴への装入の際必然的に空気を同伴し、常時不活性雰囲気への空気侵入によって電解浴のチタン原子価に悪影響を与え、また直接電析チタンの酸素含有量を高める原因となる。従って原料及び補加するチタンスポンジは嵩密度が大きい程よい結果をもたらす。そこで、本発明においては、チタンスポンジを金型等に入れてプレスによりブリケットに成型する対策が採られる。チタンの真空度4.5に対してスポンジ状で0.7～1.0のものをブリケットで3.0以上とすることが好ましい。このように、チタンスポンジのブリケット成型は漏入酸素防止対策として有効のみならず、生産性向上及び円滑な連続操業の観点からも有用である。

【0032】上の操業の説明で述べたように、アノードパイプは浴調整、チタンスポンジの補加等の際浴から持ち上げられ、またカソード棒も電析チタンを引き上げる際持ち上げられる。従って、アノードパイプ或いはカソ

ード棒の絶縁シール13a、bの摺動時に空気漏入が起こり易い。これを防止するために、本発明はアノードパイプ或いはカソード棒摺動部用の特殊シールを提供する。その実施例が図2に示される。ここではアノードパイプ或いはカソード棒を兼用して16として示してある。この摺動部は、アノードパイプ或いはカソード棒16とフランジ接続のパイプ21との間にテフロン（ポリテトラフルオロエチレンの商品名）製スリーブ17を挿入して電気絶縁するが、この場合該スリーブ17を分割しそしてその間にゴム製Oリング18のようなパッキングが介在せしめられる。更に、好ましくは、ゴムガasket19がパイプ21の上端とスリーブの下部分のフランジとの間に挿し挟まれる。こうすることによって、パイプ或いは棒16を上下に動かしても、シールが確保される。スリーブ及びOリングを熱破損から保護するために水冷ジャケット20を設けることが好ましい。

【0033】取り出した電析チタンは六角板を含む樹枝状結晶であり、水洗及び酸洗い後、真空乾燥して高純度チタンを得る。

【0034】高純度チタンは、電子ビーム真空溶解等の方法によってインゴットとなし、鍛造加工などを経てスパッタリング高純度チタンターゲットに仕上げる。不純物除去効果の大きな電子ビーム溶解法の採用が好ましい。電子ビーム溶解に供される成型体は冷間等圧加圧により得ることが好ましい。得られたインゴットは、最終的に、所望の形態のターゲットへと加工される。塑性加工、切断及び表面仕上げは汚染防止に留意しつつ従来の方法により行われる。

【0035】このターゲットを用いて例えばアルゴンガス中でスパッタすることにより膜或いは配線が形成される。

【0036】

【実施例】図1及び図2の装置を用いて高純度チタンを溶融塩電解精製する実施例を示す。

【0037】ニッケル製ルツボに粉状無水精製塩化ナトリウム40kgを装入しそしてこれを電解槽容器に挿入し、容器蓋を密閉状態で取付けて、電気炉にセットした。粉状NaClの水分によるチタンスポンジの酸化を避けるために、前操作として、NaClを真空ポンプで内部を排気しながら約750℃まで加熱した。次いで、Arをゲージ圧0.1kg/cm<sup>2</sup>まで封入し、温度を更に850℃に上げ、NaClを溶融した。そして後、大気圧以下にAr圧力が下がらないようにしつつ約500℃まで冷却した。

【0038】蓋開放後、20kgのチタンスポンジを入れた、ニッケル製バスケット（3φ多孔板）を支持するニッケル製パイプを蓋に取付け、バスケットがNaClが凝固した上の空間に置かれるよう蓋を再セットした。

【0039】次に、再び排気しながらNaClを再溶融し、不活性ガスを封入し、チタンスポンジの入ったニッケル

バスケットを降下してNaCl浴内に沈めた。

【0040】次に、ニッケルパイプを通してチタンスポンジ底部にTiCl<sub>4</sub>（液体）をマイクロポンプによって毎分15gづつの流量で2.5時間導入した。これにより、浴中のTiCl<sub>2</sub>が5.5重量%そしてTiCl<sub>3</sub>が1.5重量%、従って平均原子価は2.1~2.2となった。

【0041】カソード棒下端及びバスケットをルツボ底面から3cmに設定した。カソード電流密度は1.0A/cm<sup>2</sup>そして電解槽電圧を1.2Vとして電解を行なった。約70時間通電したところで、槽電圧は0.6~0.8Vに降下し、第1回電解操作を停止した。

【0042】電解浴温度を850℃に保持したままカソード棒に電析したチタンを上チャンバー内に引き上げて、ゲートバルブ4を閉じ、電析チタンを50℃に冷やした後ゲートバルブ上のフランジを外し、取り出した。取り出した電析チタンは約5kgで、約1cmの六角板を含む樹枝状結晶であった。水洗及び5%HCl酸洗い後、真空乾燥して高純度チタンを得た。こうして3回の電解を断続して行ない、Niバスケットを浴の上に引き上げてポートより50mmφチタンブリケット15kgを補加した。チタンブリケット補加後も、そのまま電解を継続しえた。

【0043】チタンスポンジ及び電析チタンの分析値は次の表1の通りであった：

【0044】

【表1】

表1 (単位ppm)

元素	チタン スポンジ	電析 チタン
Na	—	0.1
K	—	<0.02
Mg	100	<0.1
Al	20	0.1
Fe	100	0.2
Cr	10	0.2
Ni	20	0.1
Cu	6	<0.1
Mn	20	<1
Sn	30	<0.5
U	—	<1 ppb
Th	—	<1 ppb
O	250	80
H	30	<10
N	30	<10

【0045】

【発明の効果】本発明によって純度5N乃至6Nの、アルカリ金属含有率が0.1ppm以下、放射性元素含有率が1ppb以下そして重金属含有率が0.5ppm以下であり、更に酸素含有率が100ppm以下であるチタン材が高い採算性の下で得られる。これを用いることによって、益々高集積化が進みつつある半導体デバイスにおいて信頼性の高い、LSI用層間膜バリア材及び配線材等の構成部品の作製を可能とするターゲットを工業規模で低コストで製造することを可能とする。

【図面の簡単な説明】

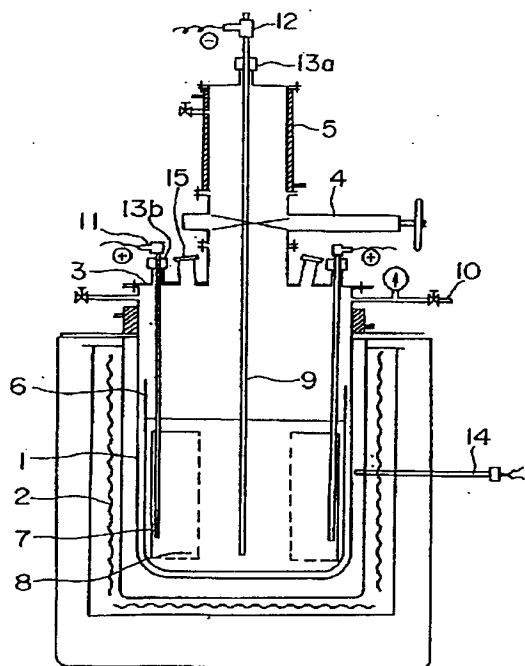
【図1】本発明の熔融塩電解装置の一例の正面図である。

【図2】パイプ及びその摺動部の絶縁シールの断面図である。

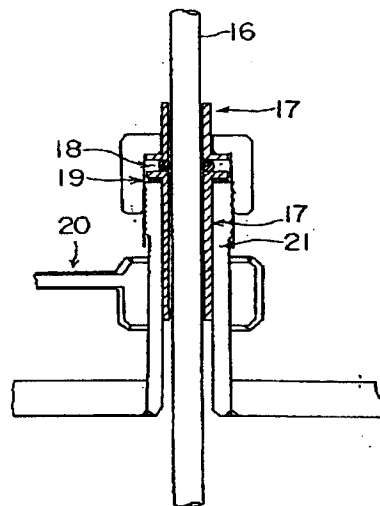
【符号の説明】

- 1 電解槽容器
- 2 電気炉
- 3 容器蓋
- 4 ゲートバルブ
- 5 上チャンバー
- 6 ルツボ
- 7 アノードパイプ
- 8 バスケット
- 9 カソード棒
- 10 パイプ
- 11 アノード
- 12 カソード
- 13a カソード棒絶縁シール
- 13b アノードパイプ絶縁シール
- 14 温度計
- 15 チタンスポンジ補加用ポート
- 16 アノードパイプ或いはカソード棒
- 17 スリーブ
- 18 パッキング
- 19 ガスケット
- 20 水冷ジャケット
- 21 パイプ

【図1】



【図2】



特開平 08-225980

(21)Application number : 07-335716 (71)Applicant : JAPAN ENERGY CORP

(22)Date of filing : 01.12.1995 (72)Inventor : NISHIMURA EIJI  
KUROKI MASAMI  
KIKUTAKE NAOYUKI

(11)Publication number : 08-225980

(43)Date of publication of application : 03.09.1996

(54) METHOD AND DEVICE FOR PRODUCING HIGH PURITY TITANIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a high purity titanium which can be used to a sputtering in a semiconductor field, and to establish a profitable titanium refining technique.

CONSTITUTION: A method and a device for producing a high purity titanium having  $\leq 0.1$ ppm alkali metal content,  $\leq 1$ ppb radioactive element content,  $\leq 0.5$ ppm heavy metal content and further,  $\leq 100$ ppm oxygen content are established by a fused salt electrolyzing method. Titanium raw material compressing titanium sponge as briquette-state is used, and the titanium sponge is incorporated in a basket 8 and the electrolytic operation is executed between an anode 11 and a cathode 12 in a fused salt electrolyzing device constituting members contacting with the fused salt from the high purity nickel having  $\geq 3N$ . The members of a crucible 6, titanium sponge basket 8, anode pipe 7, cathode rod 9, etc., directly contacting with fused salt are constituted with the nickel.

[Claim(s)]

[Claim 1] By fused salt electrolysis, alkali-metal content is 0.1 ppm. Following and radioactive element content is 1ppb. The following and heavy-metal content are 0.5 ppm. It is the following. Furthermore, oxygen content is 100 ppm. In the approach of manufacturing the high grade titanium which is the following The high grade titanium manufacture approach characterized by carrying out electrolysis operation with the fused salt electrolytic device which constituted the member thru/or components with which fused salt contacts at least from high grade nickel of the purity more than 3N (99.9%), using the titanium raw material which compressed titanium sponge in the shape of a briquette.

[Claim 2] By fused salt electrolysis, alkali-metal content is 0.1 ppm. Following and radioactive element content is 1ppb. The following and heavy-metal content are 0.5 ppm. It is the following and oxygen content is 100 ppm further. High grade titanium manufacturing installation characterized by constituting the member thru/or



components with which fused salt contacts at least in the equipment which manufactures the high grade titanium which is the following from high grade nickel of the purity more than 3N (99.9%).

[Claim 3] Equipment of claim 2 between which insert and carry out electric insulation of the sleeve made from polytetrafluoroethylene in the sliding seal part of the pipe relevant to a cathode thru/or an anode, or a rod, and divide this sleeve into up and down, and packing is made to be placed between them.